

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-242702

(43)Date of publication of application : 19.09.1995

(51)Int.Cl.

C08F 2/32
C08F 2/24
C08L 33/00
// C08F 20/56

(21)Application number : 06-060113

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 03.03.1994

(72)Inventor : KAWAGUCHI SHINOBU
HARADA MASAHIRO
NODA KIMIHIKO

(54) W/O MICROEMULSION OF WATER-SOLUBLE VINYL POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a W/O microemulsion of a water-soluble vinyl polymer excellent in long-term stability.

CONSTITUTION: A W/O microemulsion of a water-soluble vinyl polymer composed essentially of (a) a water-soluble vinyl polymer such as polyacrylamide, (b) water, (a) a liquid hydrocarbon and (d) a nonionic surfactant, wherein these components satisfy the following formulae 1-7: formula 1: $0.55 \leq (a) / [(a) + (b)] \leq 0.65$; formula 2: $0.30 \leq (c) / [(a) + (b)] \leq 0.50$; formula 3: $0.12 \leq (d) / (c) \leq 0.24$; formula 4: initial boiling point of (c) $\geq 150^\circ \text{C}$; formula 5: n- paraffin content of (c) $\geq 50\text{wt.}\%$; formula 6: isoparaffin content of (c) $\leq 50\text{wt.}\%$; and formula 7: (naphthene + aromatic compound) content of (c) $\leq 20\text{wt.}\%$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.10.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2676483

[Date of registration]

25.07.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-242702

(43)公開日 平成7年(1995)9月19日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 2/32	M C E			
2/24	M B T			
C 0 8 L 33/00	L J G			
// C 0 8 F 20/56	M N C	8619-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平6-60113

(22)出願日 平成6年(1994)3月3日

(71)出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72)発明者 川口 忍

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(72)発明者 原田 正大

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(72)発明者 野田 公彦

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 水溶性ビニル重合体の油中水型マイクロエマルション

(57)【要約】

【目的】 経日安定性のよい水溶性ビニル重合体の油中
水型マイクロエマルションを得る。【構成】 (a) ポリアクリルアミド系などの水溶性ビ
ニル重合体、(b) 水、(c) 炭化水素液体および
(d) 非イオン系などの界面活性剤を必須成分として含
む水溶性ビニル重合体の油中水型マイクロエマルション
において、下式1~7を満足することを特徴とする油中
水型マイクロエマルション。式1: $0.55 \leq (a) / [(a) + (b)] \leq 0.65$ 式2: $0.30 \leq (c) / [(a) + (b)] \leq 0.50$ 式3: $0.12 \leq (d) / (c) \leq 0.24$ 式4: (c) の初留点 $\geq 150^{\circ}\text{C}$ 式5: (c) のノルマルパラフィン含量 ≥ 50 重量%式6: (c) のイソパラフィン含量 ≤ 50 重量%式7: (c) の、ナフテン含量+芳香族化合物含量 ≤ 20 重量%

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 水溶性ビニル重合体、(b) 水、(c) 炭化水素液体および(d) 界面活性剤を必須成分とする水溶性ビニル重合体の油中水型マイクロエマルジョンにおいて、下式1~7を満足することを特徴とする油中水型マイクロエマルジョン。

$$\text{式1: } 0.55 \leq (a) / [(a) + (b)] \leq 0.65$$

$$\text{式2: } 0.30 \leq (c) / [(a) + (b)] \leq 0.50$$

$$\text{式3: } 0.12 \leq (d) / (c) \leq 0.24$$

$$\text{式4: } (c) \text{ の初留点} \geq 150^\circ\text{C}$$

$$\text{式5: } (c) \text{ のノルマルパラフィン含量} \geq 50 \text{ 重量\%}$$

$$\text{式6: } (c) \text{ のイソパラフィン含量} \leq 50 \text{ 重量\%}$$

$$\text{式7: } (c) \text{ の、ナフテン含量} + \text{芳香族化合物含量} \leq 20 \text{ 重量\%}$$

【請求項2】 (a) が、アクリルアミド単独重合体またはアクリルアミドと他の水溶性ビニル単量体を構成単位とする重合体である請求項1記載のマイクロエマルジョン。

【請求項3】 (a) がカチオン性水溶性ビニル重合体であり、且つ固有粘度が下式8を満足する重合体である請求項2記載のマイクロエマルジョン。

$$\text{式8: } 13 - (100 - m) / 10 \leq \text{固有粘度} \leq 17 - (100 - m) / 10$$

〔mは重合体中のアクリルアミド単位のモル%で、0を越え100未満の値を示す。固有粘度は1N硝酸ソーダ中、30℃で測定した値(g/dl)である。〕

【請求項4】 (a) がアクリルアミドと2-(メタ)アクリロイロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライドの共重合体である請求項2または3記載のマイクロエマルジョン。

【請求項5】 (a) がノニオン性またはアニオン性水溶性ビニル重合体であり、且つ固有粘度が下式9を満足する重合体である請求項2記載のマイクロエマルジョン。

$$\text{式9: } 13 + (100 - n) / 4 \leq \text{固有粘度} \leq 17 + (100 - n) / 4$$

〔nは重合体中のアクリルアミド単位のモル%で、0を越え40以下の値を示す。固有粘度は1N硝酸ソーダ中、30℃で測定した値(g/dl)である。〕

【請求項6】 (a) がアクリルアミド単独重合体またはアクリルアミドとアクリル酸ソーダとの共重合体である請求項2または5記載のマイクロエマルジョン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は廃水処理剤、抄紙用薬剤、増粘剤、ドリリングマッド添加剤などとして有用な水溶性ビニル重合体の油中水型マイクロエマルジョンに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、水溶性ビニル重合体の油中水型エマルジョンとしては、例えば下記①~⑤が知られている。

①水溶性ビニル重合体、水、イソパラフィン等の脂肪族炭化水素液体および乳化剤を含み透過率、粘度が特定範囲にある油中水型エマルジョン(特開昭54-154437号公報、特開昭54-102388号公報)。

②水溶性ビニル重合体、水溶性の油中水型乳化剤、ケロセン等の炭化水素系液体および水相を含み、水相がエマルジョン全体の25~70重量%好ましくは34~35重量%を占める油中水型エマルジョン(特開昭60-127302号公報)。

③乳化剤としてポリアルケニル無水とはく酸誘導体を使用したポリアクリルアミド系高分子の油中水型エマルジョン(特開昭63-69531号公報)。

④重合途中に特開昭54-154437号公報アミン類を添加することによって得られるポリアクリルアミド系高分子の油中水型エマルジョン(特開昭57-65706号公報)。

⑤イソパラフィン等の炭化水素液体を使用し乳化剤の使用量を特定した水溶性共重合体の油中水型エマルジョン(特開昭61-12706号公報)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、これら従来の水溶性ビニル重合体の油中水型エマルジョンは、経日的に粘度が変化したり、甚だしくは相分離が起こるという欠点があった。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は上記の問題を解決した油中水型エマルジョンを得るべく鋭意検討した結果、本発明に達した。即ち本発明は、(a) 水溶性ビニル重合体、(b) 水、(c) 炭化水素液体および(d) 界面活性剤を必須成分とする水溶性ビニル重合体の油中水型マイクロエマルジョンにおいて、下式1~7を満足することを特徴とする油中水型マイクロエマルジョンである。

$$\text{【0005】 式1: } 0.55 \leq (a) / [(a) + (b)] \leq 0.65$$

$$\text{式2: } 0.30 \leq (c) / [(a) + (b)] \leq 0.50$$

$$\text{式3: } 0.12 \leq (d) / (c) \leq 0.24$$

$$\text{式4: } (c) \text{ の初留点} \geq 150^\circ\text{C}$$

$$\text{式5: } (c) \text{ のノルマルパラフィン含量} \geq 50 \text{ 重量\%}$$

$$\text{式6: } (c) \text{ のイソパラフィン含量} \leq 50 \text{ 重量\%}$$

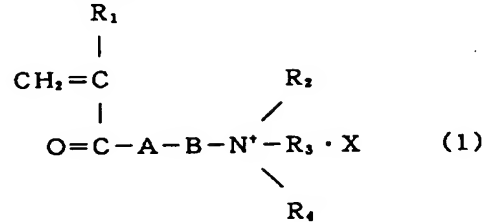
$$\text{式7: } (c) \text{ の、ナフテン含量} + \text{芳香族化合物含量} \leq 20 \text{ 重量\%}$$

【0006】 本発明において、水溶性ビニル重合体

(a) を構成する水溶性ビニル単量体としては、ノニオン性、カチオン性およびアニオン性の水溶性ビニル単量

体からなる群より選ばれる1種以上の単量体があげられる。このうち、ノニオン性ビニル単量体としては、アクリルアミド、メタアクリルアミドなどが挙げられる。

【0007】カチオン性ビニル単量体としては下記 *



(式中、 R_1 はHまたは CH_3 ； R_2 、 R_3 はそれぞれ独立に炭素数1~4のアルキル基または炭素数2~4のヒドロキシアルキル基； R_4 はH、炭素数1~4のアルキル基、炭素数2~4のヒドロキシアルキル基またはベンジル基；Aは酸素原子またはNH；Bは炭素数1~4のアルキレン基または炭素数2~4のヒドロキシアルキレン基；Xはアニオンである。)

【0008】一般式(1)で示されるカチオン性(メタ)アクリル系ビニル単量体の具体例としては、第4級窒素含有(メタ)アクリレート[2-(メタ)アクリロイロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライドおよび2-(メタ)アクリロイロキシエチルトリメチルアンモニウムメトサルフェートなどの(メタ)アクリロイロキシアルキルトリアルキルアンモニウム塩]、第3級窒素含有(メタ)アクリレートの塩[2-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートの硫酸塩および2-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートの塩酸塩などのジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレートの塩]、第4級窒素含有(メタ)アクリルアミド[2-(メタ)アクリロイルアミノエチルトリメチルアンモニウムサルフェートなどの(メタ)アクリロイルアミノアルキルトリアルキルアンモニウム塩]、第3級窒素含有(メタ)アクリルアミドの塩[2-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミドの塩酸塩および2-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミドの酢酸塩などのジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリルアミドの塩]などが挙げられる。

【0009】[2]カチオン性ビニルベンジル系単量体ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライドなど。

[3]カチオン性ジアルキルジアリル系ビニル単量体ジメチルジアリルアンモニウムクロライドなどのジアルキルジアリルアンモニウム塩。

[4]その他のカチオン性ビニル単量体ビニルイミダゾリン、ビニルピリジン、ビニルジメチルアミノアセテート塩酸塩など。

【0010】アニオン性ビニル単量体としては、カルボキシル基またはその塩形基含有アニオン性ビニル単量体、スルホン酸基またはその塩形基含有アニオン性ビニル

* [1]~[4]のものが挙げられる。

[1]下記一般式(1)で示されるカチオン性(メタ)アクリル系ビニル単量体

ル単量体などがあげられる。カルボキシル基またはその塩形基含有アニオン性ビニル単量体の具体例としては、(メタ)アクリル酸などの不飽和モノカルボン酸、マレイン酸などの不飽和ジカルボン酸およびそれらの塩(アルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩など)などがあげられる。スルホン酸基またはその塩形基含有アニオン性ビニル単量体の例としては、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびこれらの塩(アルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩など)などがあげられる。

【0011】水溶性ビニル単量体として上記に例示したもののうち好ましいものは、より安定性のすぐれたエマルションが得られるという点と工業的観点を考慮すると、アクリルアミド、2-(メタ)アクリロイロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、2-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートの硫酸塩、アクリル酸およびその塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびその塩、およびこれらの2種以上の併用である。工業的観点から、アクリルアミド単独またはアクリルアミドと2-(メタ)アクリロイロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライドおよび/またはアクリル酸ソーダとの併用がさらに好ましい。

【0012】該水溶性ビニル重合体(a)を構成する単量体として、必要により上記に例示した水溶性ビニル単量体とともに、これらと共重合可能な水不溶性ビニル単量体[スチレン、酢酸ビニル、ブチル(メタ)アクリレートおよびアクリロニトリルなど]の1種以上を、生成ビニル重合体が水溶性を保つ範囲内の量(通常、全ビニル単量体中で30重量%未満、好ましくは15重量%以下)用いてもよい。

【0013】該水溶性ビニル重合体(a)の具体例としては、下記①~④が挙げられる。

①ノニオン性水溶性ビニル重合体：ポリ(メタ)アクリルアミドなど。

②アニオン性水溶性ビニル重合体(メタ)アクリルアミド-(メタ)アクリル酸ソーダ共重合物、(メタ)アクリルアミド-(メタ)アクリロイルアミノ2,2ジメチルエタンスルホン酸ソーダー(メタ)アクリル酸ソーダなど。

③カチオン性水溶性ビニル重合体(メタ)アクリルアミド-(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド共重合体、(メタ)アクリルアミド-(メタ)アクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウムクロライド共重合体など。

④両性水溶性ビニル重合体:(メタ)アクリルアミド-(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド共重合体、(メタ)アクリルアミド-イタコン酸-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート硫酸塩など。

【0014】該水溶性ビニル重合体(a)の分子量はとくに限定はないが、通常は固有粘度で3~30dl/gであり、好ましくは5~25dl/gである。固有粘度が3dl/g未満または30dl/g超の場合は、得られるエマルジョンの安定性が不十分になる場合がある。なお、固有粘度は1N硝酸ソーダ中、30℃で測定した値(g/dl)である。また、該水溶性ビニル重合体(a)の組成によって安定性の点から固有粘度の特に好ましい範囲がある。これをカチオン性水溶性ビニル重合体であるアクリルアミドと2-(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライドの共重合体で例示すると以下の式8に示す範囲である。

$$\text{式8: } 13 - (100 - m) / 10 \leq \text{固有粘度} \leq 17 - (100 - m) / 10$$

[mは重合体中のアクリルアミド単位のモル%で、0を越え100未満の値を示す。]また、ノニオン性またはアニオン性水溶性ビニル重合体であるアクリルアミドの単独重合体またはアクリルアミドとアクリル酸ソーダとの共重合体の場合の固有粘度の特に好ましい範囲を例示すると以下の式9に示す範囲である。

$$\text{式9: } 13 + (100 - n) / 4 \leq \text{固有粘度} \leq 17 + (100 - n) / 4$$

[nは重合体中のアクリルアミド単位のモル%で、0を越え40以下の値を示す。]

【0015】水(b)は、蒸留水、イオン交換水が好ましいが、水質によっては水道水等でもかまわない。

【0016】該炭化水素液体(c)は、初留点が通常150℃以上であり、ノルマルパラフィン含量が通常50重量%以上であり、イソパラフィン含量が通常50%重量以下であり、ナフテン分と芳香族化合物の合計含有量が通常20重量%以下のものである。こうした炭化水素液体は主に石油精製の副産物として得られる。したがって石油精製工程でこの条件を満たす炭化水素液体を抜きだすか、または複数の炭化水素液体を配合すればよい。安定性の点から該炭化水素液体(c)として好ましいものは、初留点が200℃以上、特に250℃以上であり、ノルマルパラフィン含量が65重量%以上、特に80重量%以上であり、イソパラフィン含量が35重量%以下、特に10重量%以下であり、ナフテン分と芳香族化合物の合計含量が10重量%以下、特に2~8重量%

のものである。

【0017】該界面活性剤(d)の例としては、非イオン性、アニオン性、カチオン性および両性のものがあげられ、これらを単独または組み合わせて使用できる。非イオン性界面活性剤の例としては、ラウリルアルコールポリオキシエチレンエーテル、ステアリン酸ソルビタンジエステル、オレイン酸ソルビタンモノエステルなどの高級脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレン長鎖アルキルエーテル、N,Nジヒドロキシエチルラウリルアミドなどの長鎖アルキルアミドなどがあげられる。

【0018】アニオン性界面活性剤の例としては、オレイン酸石ケンなどの金属石鹸、ジオクチルスルホコハク酸ソーダ、石油スルホネートなどの長鎖アルキルスルホン酸化合物などがあげられる。カチオン性界面活性剤の例としては、ラウリルアミン塩酸塩などの長鎖アルキル基を有するアミン塩型カチオン界面活性剤、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライドなどの長鎖アルキル基を有する第四級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤などがあげられる。また、両性界面活性剤の例としては、ステアリルジメチルベタインなどがあげられる。以上該界面活性剤(d)として例示したもののうち好ましいものは、安定性の点から、非イオン性界面活性剤または非イオン性と他のイオン性の界面活性剤の併用で非イオン性を主成分とするものである。

【0019】本発明のマイクロエマルジョン中における水溶性ビニル重合体(a)、水(b)、炭化水素液体(c)および界面活性剤(d)の量の割合は通常以下の式を満足する必要がある。

$$\text{式1: } 0.55 \leq (a) / [(a) + (b)] \leq 0.65$$

$$\text{式2: } 0.30 \leq (c) / [(a) + (b)] \leq 0.50$$

$$\text{式3: } 0.12 \leq (d) / (c) \leq 0.24$$

この範囲外では、エマルジョンの安定性が悪い。エマルジョンの安定性をよくする意味で、式1~3のうち好ましい範囲は以下のとおりである。

$$\text{式1中好ましい範囲: } 0.56 \leq (a) / [(a) + (b)] \leq 0.64$$

$$\text{式2中好ましい範囲: } 0.35 \leq (c) / [(a) + (b)] \leq 0.45$$

$$\text{式3中好ましい範囲: } 0.14 \leq (d) / (c) < 0.22$$

【0020】本発明のエマルジョンの中には、(a)、(b)、(c)および(d)の他に、pH緩衝剤、重合体の劣化防止剤、塩などを含んでも良い。これらの量は本発明のエマルジョンの重量に対して、通常5%以下である。また本発明の油中水型エマルジョンを希釈使用する際、水に投入した時にすばやく転相するよう、本発明の油中水型エマルジョン中に高HLBの界面活性剤を添

加含有させてもよい。但しこの場合も、本発明の油中水型エマルジョン中の界面活性剤の合計量が式3の範囲内におさまる必要がある。この範囲外ではエマルジョンの安定性が低下する。安定性維持の点からみたこの場合の界面活性剤の合計量の好ましい範囲も前記式3中好ましい範囲と同様である。

【0021】本発明の油中水型マイクロエマルジョンの製法を例示すると、該水溶性ビニル重合体の構成単位となる単量体、水(b)、疎水性炭化水素液体(c)および界面活性剤(d)をW/O型エマルジョンとし、乳化重合させることによって本発明の油中水型マイクロエマルジョンが得られる。この乳化重合の方法は公知の方法、たとえば特開昭54-154437、特開昭54-102388などに記載された方法で実施できる。重合系には必要に応じてメルカプタン剤などの連鎖移動剤、pH緩衝剤、キレート剤等を添加しておいてもよい。ま*

(c)成分:オイル 250g
(d)成分:ペンタオキシエチレンオレイルアルコールエーテル 25g
" :ソルビタンオレート 15g

を仕込んで攪拌混合した。オイルはノルマルパラフィン 20※点253℃)を使用した。次いで、97%、ナフテンと芳香族の合計が3%の混合物(庶流※

(a)成分:2-メタクリロキシエチルトリメチルアンモニウム
クロライド 65%水溶液 200g
" :アクリルアミド 240g
(b)成分:水 210g

の混合溶液を希硫酸でpH4に調製し、上記混合物に添加して乳化させた。これを攪拌下に50℃に調整し、窒素ガスを30分間液中に吹き込んだ。その後、窒素を気相に流しながら、2, 2'-アソビス(2, 4, -ジメチルバレロニトリル)6重量%を含むトルエン溶液1g 30
加え、45~55℃で8時間重合させた。得られたエマルジョンは半透明の安定な乳化液であった。安定性試験結果を表1に示す。またこの共重合体の固有粘度は1
1.9dl/gであった。

*た、乳化重合を行った後、水などの低揮発分を減圧留去して水溶性ビニル重合体(a)、水(b)、疎水性炭化水素液体(c)および界面活性剤(d)の割合を本特許の範囲に調整しても良い。

【0022】本発明のエマルジョンは廃水处理剤、増粘剤、帯電防止剤、繊維処理剤、製紙用薬剤、原油回収剤等として使用されるが、一般の使用時には本発明のエマルジョンを必要に応じて水または他の溶剤で適当な濃度、例えば100~5,000倍に希釈して使用される。

【0023】

【実施例】

実施例1

攪拌機、リフラックス管、窒素導入管および温度計を付した1L4ツ口セパラブルフラスコに、

【0024】実施例2~6、比較例1~5

水溶性ビニル単量体(a)、水(b)、疎水性炭化水素液体(c)および界面活性剤(d)の割合を変えた以外は実施例1と同様にして、実施例2~6および比較例1~5の各エマルジョンを得た。各実施例、比較例のエマルジョンにおける(a)~(d)成分の割合および得られた各エマルジョンの安定性試験結果を表1に示す。

【0025】

【表1】

	(a)~(d)成分の割合			安定性試験結果(注1)	
	a/a+b	c/a+b	d/c	分離率(%)	粘度上昇率(%)
実1	0.57	0.38	0.16	<1	<10
2	0.60	0.40	0.18	<1	<10
施3	0.63	0.42	0.16	<1	<10
4	0.57	0.32	0.18	1.5	<10
例5	0.57	0.43	0.18	<1	<10
6	0.57	0.38	0.20	<1	<10
比1	0.51	0.35	0.18	12	20
2	0.57	0.16	0.20	10	150
較3	0.57	0.88	0.18	50	測定不能
4	0.57	0.38	0.08	>50	〃
例5	0.57	0.38	0.40	<1	250

注1) 5℃×1週間と40℃×1週間の繰り返しを3カ月間行い、
エマルションの分離率、粘度変化を調べた。粘度測定不能と
は分離により塊状化して測定できないことを示す。

【0026】実施例7~11、比較例6~10
オイルの種類を変えた以外は実施例1と同様にして、実
施例7~11および比較例6~10の各エマルションを
得た。各実施例、比較例に使用したオイルは、ノルマル
パラフィンに各種鉱物油を配合して作成した。具体的組*

*成および得られたエマルションの安定性試験結果は表2
の通りである。

【0027】

【表2】

	ノルマル パラフィン (%)	イソ パラフィン (%)	ナフテンと 芳香族の 合計(%)	初留 点 (℃)	安定性試験結果(注2)	
					分離率 (%)	粘度上昇率 (%)
実7	90	5	5	258	<1	<10
8	90	10	0	248	<1	<10
施9	75	20	5	230	1	<10
10	75	5	20	302	3.5	<10
例11	60	30	10	351	3.2	<10
比6	90	0	5	142	50	測定不能
7	75	20	5	136	40	〃
較8	75	20	5	121	33	〃
9	30	30	40	189	28	〃
例10	15	45	55	174	31	〃

注2) 表1における注1と同じ。

【0028】実施例12~15

50 水溶性ビニル単量体(a)の種類を変えた以外は実施例

1と同様にして、実施例12～15の各エマルジョンを得た。各実施例に使用した水溶性ビニル単量体(a)の種類、得られた(共)重合体の固有粘度およびエマルシ*

* ユンの安定性試験結果は表3の通りである。
【0029】
【表3】

	使用した水溶性 ビニル単量体 ()はモル%	固有 粘度 (dl/g)	安定性試験結果(注4)	
			分離率(%)	粘度上昇率(%)
実12	AAm(100)	16.6	1.2	<10
施13	AAm(80)+NaAAc(20)	21.2	<1	<10
例14	AAm(60)+NaAAc(20)	8.7	<1	<10
	+DAAQ(20)			
15	AAm(80)+DAAQ(20)	12.0	0.6	<10

注3) AAm: アクリルアミド

NaAAc: アクリル酸ソーダ

DAAQ: 2-アクリロイロキシエチルトリメチルアンモニウム
クロライド

注4) 表1における注1と同じ。

【0030】

【発明の効果】本発明の油中水型マイクロエマルジョンは従来のものと比べて経日安定性が高く、凍結安定性が良く、流動性に優れており取扱いが容易である。上記の

効果を奏することから、本発明のエマルジョンは廃水処理剤、増粘剤、帯電防止剤、繊維用処理剤、製紙用薬剤、原油回収剤などとして有用である。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成8年(1996)12月17日

【公開番号】特開平 7-242702

【公開日】平成7年(1995)9月19日

【年通号数】公開特許公報 7-2428

【出願番号】特願平 6-60113

【国際特許分類第6版】

C08F 2/32 MCE

2/24 MBT

C08L 33/00 LJG

// C08F 20/56 MNC

【F I】

C08F 2/32 MCE 9362-4J

2/24 MBT 9362-4J

C08L 33/00 LJG 8619-4J

C08F 20/56 MNC 8619-4J

【手続補正書】

【提出日】平成7年10月2日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

*【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 水溶性ビニル重合体、(b) 水、
(c) 炭化水素液体および(d) 界面活性剤を必須成分
とする水溶性ビニル重合体の油中水型マイクロエマルシ
ョンにおいて、下式1~7を満足することを特徴とする

* 油中水型マイクロエマルション。

式1: $0.55 \leq (a) / [(a) + (b)] \text{ (重量比)} \leq 0.65$ 式2: $0.30 \leq (c) / [(a) + (b)] \text{ (重量比)} \leq 0.50$ 式3: $0.12 \leq (d) / (c) \text{ (重量比)} \leq 0.24$ 式4: (c) の初留点 $\geq 150^\circ\text{C}$ 式5: (c) のノルマルパラフィン含量 ≥ 50 重量%式6: (c) のイソパラフィン含量 ≤ 50 重量%式7: (c) の、ナフテン含量+芳香族化合物含量 ≤ 20 重量%

【請求項2】 (a) が、アクリルアミド単独重合体ま
たはアクリルアミドと他の水溶性ビニル単量体を構成単
位とする重合体である請求項1記載のマイクロエマルシ
ョン。

※

式8: $13 - (100 - m) / 10 \leq \text{固有粘度} \leq 17 - (100 - m) / 10$

[mは重合体中のアクリルアミド単位のモル%で、0を
越え100未満の値を示す。固有粘度は1N硝酸ソーダ
中、30℃で測定した値(d1/g)である。]

【請求項4】 (a) がアクリルアミドと2-(メタ)
アクリロイロキシエチルトリメチルアンモニウムクロラ
イドとの共重合体である請求項2または3記載のマイク★

式9: $13 + (100 - n) / 4 \leq \text{固有粘度} \leq 17 + (100 - n) / 4$

[nは重合体中のアクリルアミド単位のモル%で、0を
越え40以下の値を示す。固有粘度は1N硝酸ソーダ
中、30℃で測定した値(d1/g)である。]

【請求項6】 (a) がアクリルアミド単独重合体また
はアクリルアミドとアクリル酸ソーダとの共重合体であ

※【請求項3】 (a) がカチオン性水溶性ビニル重合体
であり、且つ固有粘度が下式8を満足する重合体である
請求項2記載のマイクロエマルション。

★ロエマルション。

【請求項5】 (a) がノニオン性またはアニオン性水
溶性ビニル重合体であり、且つ固有粘度が下式9を満足
する重合体である請求項2記載のマイクロエマルショ
ン。

る請求項2または5記載のマイクロエマルション。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】該水溶性ビニル重合体(a)の分子量はとくに限定はないが、通常は固有粘度で3~30dl/gであり、好ましくは5~25dl/gである。固有粘度が3dl/g未満または30dl/g超の場合は、得られるエマルションの安定性が不十分になる場合がある。なお、固有粘度は1N硝酸ソーダ中、30℃で測定した値(d_l/g)である。また、該水溶性ビニル重合体(a)の組成によって安定性の点から固有粘度の特に好ましい範囲がある。これをカチオン性水溶性ビニル重合体であるアクリルアミドと2-(メタ)アクリロイロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライドの共重合体で例示すると以下の式8に示す範囲である。式8： $13 - (100 - m) / 10 \leq \text{固有粘度} \leq 17 - (100 - m) / 10$ [mは重合体中のアクリルアミド単位のモル%で、0を越え100未満の値を示す。] また、ノニオン性またはアニオン性水溶性ビニル重合体であるアクリルアミドの単独重合体またはアクリルアミドとアクリル酸ソーダとの共重合体の場合の固有粘度の特に好ましい範囲を例示すると以下の式9に示す範囲である。式9： $13 + (100 - n) / 4 \leq \text{固有粘度} \leq 17 + (100 - n) / 4$ [nは重合体中のアクリルアミド単位のモル%で、0を越え40以下の値を示す。]

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

*

式1： $0.55 \leq (a) / [(a) + (b)] \leq 0.65$ 式2： $0.30 \leq (c) / [(a) + (b)] \leq 0.50$ 式3： $0.12 \leq (d) / (c) \leq 0.24$

この範囲外では、エマルションの安定性が悪い。エマルションの安定性をよくする意味で、式1~3のうち好ましい範囲は以下のとおりである。

式1中好ましい範囲： $0.56 \leq (a) / [(a) + (b)] \leq 0.64$ 式2中好ましい範囲： $0.35 \leq (c) / [(a) + (b)] \leq 0.45$ 式3中好ましい範囲： $0.14 \leq (d) / (c) < 0.22$

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

★

(c)成分：オイル

250g

(d)成分：ペンタオキシエチレンオレイルアルコールエーテル

25g

" : ソルビタンオレート

15g

を仕込んで攪拌混合した。オイルはノルマルパラフィン97%、ナフテンと芳香族の合計が3%の混合物(初留☆

クロライド 65%水溶液

200g

" : アクリルアミド

240g

(b)成分：水

210g

の混合溶液を希硫酸でpH4に調製し、上記混合物に添加して乳化させた。これを攪拌下に50℃に調整し、窒素ガスを30分間液中に吹き込んだ。その後、窒素を気

*【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】アニオン性界面活性剤の例としては、オレイン酸石ケンなどの金属石鹸、ジオクチルスルホコハク酸ソーダ、石油スルホネートなどの長鎖アルキルスルホン酸化合物などがあげられる。カチオン性界面活性剤の例としては、ラウリルアミン塩酸塩などの長鎖アルキル基を有するアミン塩型カチオン界面活性剤、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライドなどの長鎖アルキル基を有する第四級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤などがあげられる。また、両性界面活性剤の例としては、ステアリルジメチルベタインなどがあげられる。以上該界面活性剤(d)として例示したもののうち好ましいものは、安定性の点から、非イオン性界面活性剤または非イオン性とのイオン性の界面活性剤の併用で非イオン性を主成分とするものである。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】本発明のマイクロエマルション中における水溶性ビニル重合体(a)、水(b)、炭化水素液体(c)および界面活性剤(d)の量の割合(重量比)は通常以下の式を満足する必要がある。

※しい範囲は以下のとおりである。

★【0023】

【実施例】実施例1

攪拌機、リフラックス管、窒素導入管および温度計を付した1L4ツ口セパラブルフラスコに、

☆点253℃)を使用した。次いで、(a)成分：2-メタクリロキシエチルトリメチルアンモニウム

200g

240g

210g

相に流しながら、2, 2'-アゾビス(2, 4, -ジメチルバレロニトリル)6重量%を含むトルエン溶液1g加え、45~55℃で8時間重合させた。得られたエマ

ルションは半透明の安定な乳化液であった。安定性試験結果を表1に示す。またこの共重合体の固有粘度は1

1.9 dl/gであった。